

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-207295

(P2002-207295A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/027

識別記号

5 0 3

F I

G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/30

マークー*(参考)

5 0 3 2 H 0 2 5
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全15頁)

(21)出願番号 特願2001-341740(P2001-341740)

(22)出願日 平成13年11月7日(2001.11.7)

(31)優先権主張番号 特願2000-339981(P2000-339981)

(32)優先日 平成12年11月8日(2000.11.8)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 今野 圭二

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 河口 和雄

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト下層膜用組成物、レジスト下層膜およびその製造方法

(57)【要約】

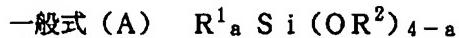
【課題】 良好的なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜現像用現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜用組成物、レジスト下層膜およびその製造方法の提供。

【解決手段】 レジスト下層膜用組成物は、特定のシラン化合物の加水分解物および/またはその縮合物よりも膜形成成分と、加熱されてガス化する加熱揮散性物質とを含有しており、加熱により、膜形成成分が硬化すると共に加熱揮散性物質のガス化して多孔質シリカ膜が形成される。加熱揮散性物質は、沸点または分解温度が200～450°Cであることが好ましい。形成されるレジスト下層膜の密度は0.7～1.8g/cm³であることが好ましい。レジスト下層膜は、上記の組成物による薄膜を加熱揮散性物質の沸点または分解温度以上の温度に加熱することにより、形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)の加水分解物および/またはその縮合物よりなる膜形成成分と、加熱されてガス化する加熱揮散性物質とを含有してなり、
加熱により、膜形成成分が硬化すると共に加熱揮散性物質がガス化して孔が形成されることにより、多孔質シリカ膜が形成されることを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

【化1】



(R^1 は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~3の整数を表す。)

【請求項2】 膜形成成分に係るシラン化合物は、一般式(A)において、 a が0または1であるシラン化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項3】 加熱揮散性物質は、沸点または分解温度が200~450°Cの物質であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項4】 加熱揮散性物質が、ポリ(メタ)アクリレート、炭素数2~12のエーテル基含有繰り返し単位を有するポリアルキレンオキシドからなる脂肪族ポリエーテル化合物およびナフトキノンジアジド構造を有する化合物から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項5】 紫外光の照射および加熱の少なくとも一方により酸を発生する酸発生化合物を更に含有することを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項6】 請求項1~請求項5のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物により形成された薄膜が加熱されることにより硬化されて形成され、密度が0.7~1.8 g/cm³ である多孔質シリカ膜となることを特徴とするレジスト下層膜。

【請求項7】 請求項1~請求項5のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物により薄膜を形成し、この薄膜を、当該組成物に含有される加熱揮散性物質の沸点または分解温度以上の温度に加熱することにより、膜形成成分を硬化させると共に加熱揮散性物質をガス化させて孔を形成することにより、多孔質シリカ膜を形成することを特徴とするレジスト下層膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加工対象基体にレジストパターンを形成する際に、その下地となる下層膜を形成するためのレジスト下層膜用組成物、レジスト下層膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体用素子の製造などにおけるパターン形成においては、リソグラフィー技術、レジスト現像プロセスおよびエッチング技術を適用するパターン転写法により、有機材料や無機材料よりなる加工対象基体に対して所要の微細加工が行われている。しかしながら、回路基板における半導体素子などの高集積化が進むに従って、露光工程において光マスクのパターンを正確にレジスト膜に転写することが困難となり、例えば、加工対象基体に対する微細加工プロセスにおいて、レジスト膜中に形成される光の定在波の影響によりパターンの寸法に誤差(狂い)が生じることがある。そして、このような定在波の影響を軽減するために、レジスト膜と加工対象基体の表面との間に反射防止膜を形成することが知られている。

【0003】 一方、シリコン酸化膜や無機層間絶縁膜などが形成された加工対象基体を加工する工程ではレジストパターンがマスクとして用いられるが、パターンの微細化に伴ってレジスト膜の厚みを小さくすることが必要であるために当該レジスト膜に十分なマスク性能を得ることができず、その結果、加工対象基体にダメージを与えずに所要の微細加工を施すことが困難となる。そこで、加工対象である基体の酸化膜上に酸化膜・層間絶縁膜加工用下層膜を形成してこれにレジストパターンを転写し、当該加工用下層膜をマスクとして用いて、酸化膜や層間絶縁膜をドライエッチングするプロセスが行われる。ここに加工用下層膜とは、下層反射防止膜を兼ねるものや反射防止膜の下層に形成される膜である。然るに、このプロセスにおいては、レジスト膜と加工用下層膜のエッチング速度が近似しているため、レジスト膜と加工用下層膜との間に、当該加工用下層膜それ自体を加工するためのマスク層を形成することが提案されている。具体的には、例えば酸化膜上に、加工用下層膜、下層膜加工用マスクおよびレジスト膜をこの順に積層してなる多層膜構造を形成する方法が提案されている。

【0004】 このような構成の多層膜構造における各層にパターンを形成するプロセスは、表層のレジスト膜に対するものは一般に現像液を用いたウェットプロセスであるが、加工用下層膜以下の層に対するものは、エッチングガスを用いたドライプロセスであり、下層膜加工用マスクと加工用下層膜とを選択的にエッチングするためには、通常、下層膜加工用マスクのパターンを形成するためにはアルキルフッ素系ガス種が用いられ、加工用下層膜のパターンを形成するためには、エッチングガス種を変更して酸素ガスを用いたアッシングが行われる。

【0005】 しかしながら、この加工用下層膜をアッシングするプロセスにおいては、当該下層膜加工用マスクが破壊されることがあります、微細なパターンを正確に形成することが困難である。その原因を究明したところ、当該下層膜加工用マスクが密度の高いものであって十分な

ガス透過性を有していないことが理由であることが判明した。また、下層膜加工用マスクに対しては、他の特性として、据引きなどのない良好なレジストパターンが形成されること、レジストとの密着性に優れること、加工用下層膜のための加工用マスクとして十分なマスク性能を有すること、並びに当該下層膜加工用マスクを形成する溶液が優れた保存安定性を有することが要求されるが、これらのすべてを満たす材料は知られていない。

【0006】

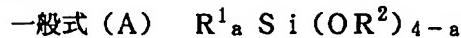
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜の現像液に供される現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜の現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜を提供することにある。本発明の更に他の目的は、良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜の現像液に供される現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト下層膜用組成物は、下記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)の加水分解物および/またはその縮合物よりなる膜形成成分と、加熱されてガス化する加熱揮散性物質とを含有してなり、加熱により、膜形成成分が硬化すると共に加熱揮散性物質がガス化して孔が形成されることにより、多孔質シリカ膜が形成されることを特徴とする。

【0008】

【化2】



(R¹は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0~3の整数を表す。)

【0009】上記のレジスト下層膜用組成物において、膜形成成分に係るシラン化合物は、一般式(A)において、aが0または1であるシラン化合物であることが好ましい。

【0010】また、加熱揮散性物質は、沸点または分解温度が200~450°Cの物質であることが好ましく、この加熱揮散性物質は、ポリ(メタ)アクリレート、炭素数2~12のエーテル基含有繰り返し単位を有するポリアルキレンオキシドからなる脂肪族ポリエーテル化合物およびナフトキノンジアジド構造を有する化合物から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0011】上記のレジスト下層膜用組成物は、紫外光の照射および加熱の少なくとも一方により酸を発生する

酸発生化合物を更に含有することが好ましい。

【0012】本発明のレジスト下層膜は、上記のレジスト下層膜用組成物により形成された薄膜が加熱されるとにより硬化されて形成され、密度が0.7~1.8 g/cm³である多孔質シリカ膜となることを特徴とする。

【0013】本発明のレジスト下層膜の製造方法は、上記のレジスト下層膜用組成物により薄膜を形成し、この薄膜を、当該組成物に含有される加熱揮散性物質の沸点または分解温度以上の温度に加熱することにより、膜形成成分を硬化させると共に加熱揮散性物質をガス化させて孔を形成することにより、多孔質シリカ膜を形成することを特徴とする。

【0014】

【作用】上記のレジスト下層膜用組成物は、加工対象基体に形成されるレジスト膜の下地層の形成に用いられるが、当該組成物は、シラン化合物の加水分解および部分縮合されたものよりなる膜形成成分と共に加熱揮散性物質を含有するため、膜形成成分が加熱により硬化されるときに加熱揮散性物質がガス化して揮散する結果、多数あるいは無数の孔が形成された比較的低い密度を有する多孔質シリカ膜が形成され、結局、適度のガス透過性を有するレジスト下層膜が形成される。従って、このレジスト下層膜は、エッチングガスが十分に透過することにより、下層の加工用下層膜に対して所要のガスエッチングを確実にかつ容易に達成することができる。

【0015】また、上記のレジスト下層膜用組成物は、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および/または縮合物よりなるものであるため、多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のレジスト下層膜用組成物は、基本的に、特定の物質からなる膜形成成分と、加熱によってガス化して揮散する加熱揮散性物質とを含有してなるものである。

【0017】本発明において、レジスト下層膜用組成物の主体成分である膜形成成分としては、上記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)の加水分解物および/またはその縮合物が用いられる。

【0018】シラン化合物(A)に係る一般式(A)において、R¹は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基であり、R²は1価の有機基であるが、ここに1価の有機基の例としては、アリール基、アルキル基およびグリシジル基などを挙げることができる。そして、アル

キル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などの炭素数1～5のアルキル基を挙げることができる。これらのアルキル基は直鎖状であっても、分岐していてもよく、更に水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたフッ化アルキル基であってもよい。また、アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、トル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基およびフルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0019】一般式(A)で表されるシラン化合物(A)の例としては、下記のシラン化合物(1)～(5)を挙げることができる。

シラン化合物(1)

一般式(A)において、 a が1、 R^1 が水素原子またはフッ素原子、 R^2 が炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i so-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i so-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシランおよびフルオロトリフェノキシシランなどを挙げることができる。

【0020】シラン化合物(2)

一般式(A)において、 a が0、 R^2 が炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランおよびテトラフェノキシシランなどを挙げることができる。

【0021】シラン化合物(3)

一般式(A)において、 a が1、 R^1 が炭素数1～5のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 R^2 が炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチル

トリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i so-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロビルトリメトキシシラン、n-プロビルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロビルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロビルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロビルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロビルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロビルトリフェノキシシラン、i so-プロビルトリメトキシシラン、i so-プロビルトリエトキシシラン、i so-プロビルトリ-n-ブトキシシラン、i so-ブロビルトリ-n-ブトキシシラン、i so-ブロビルトリ-tert-ブトキシシラン、i so-ブロビルトリフェノキシシラン、【0022】n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-i so-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-ブロキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-i so-ブトキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、アーアミノブロビルトリメトキシシラン、アーアミノブロビルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロビルエトキシシラン、アーテリフロロプロビルトリエトキシシランおよびアーテリフロロプロビルトリエ

7

トキシシランなどを挙げることができる。

[0023] シラン化合物 (4)

一般式 (A)において、 a が 2、 R^1 が炭素数 1~5 のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 R^2 が炭素数 1~5 のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージ-n-ブロポキシシラン、ジメチルージ-i s o-ブロポキシシラン、ジメチルージ-n-ブトキシシラン、ジメチルージ-s e c-ブトキシシラン、ジメチルージ-t e r t-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージ-n-ブロポキシシラン、ジエチルージ-i s o-ブロポキシシラン、ジエチルージ-n-ブトキシシラン、ジエチルージ-s e c-ブトキシシラン、ジエチルージ-t e r t-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロビルジメトキシシラン、ジ-n-プロビルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-s e c-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-t e r t-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-f e n o k i s i s h i l a n、ジ-i s o-ブロビルジメトキシシラン、ジ-i s o-ブロビルジエトキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-n-ブロポキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-i s o-ブロポキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-n-ブトキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-s e c-ブトキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-t e r t-ブトキシシラン、ジ-i s o-ブロビルージ-f e n o k i s i s h i l a n

[0024] ジ-η-ブチルジメトキシシラン ジ-η

—ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルエトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-ブトキシ

8

ラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシ
ラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシ
シラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラ
ン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジエ
トキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラ
ン、ジフェニル-ジ-i so-プロポキシシラン、ジフ
ェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-s
ec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブ
トキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニ
ルジメトキシシラン、ジャーアミノプロビルジメトキシ
シラン、ジャーアミノプロビルジエトキシシラン、ジャ
ー-グリシドキシプロビルジメトキシシラン、ジャーブリ
シドキシプロビルジエトキシシラン、ジャートリフロロ
プロビルジメトキシシランおよびジャートリフロロプロ
ビルジエトキシシランなどを挙げることができる。

【0025】シラン化合物（5）

一般式 (A)において、 a が 3、 R^1 が炭素数 1～5 のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 R^2 が炭素数 1～5 のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばト

ノキシシラン、トリ-n-プロビルモノ-n-プロビル
メトキシシラン、トリ-n-プロビルモノ-n-エトキ
シシラン、トリ-n-プロビルモノ-n-プロポキシシ
ラン、トリ-i s o -プロビルモノ-n-プロポキシシ
ラン、トリ-n-プロビルモノ-n-ブトキシシラン、
トリ-n-プロビルモノ-t e r t -ブトキシシラン、
トリ-n-プロビルモノ-s e c -ブトキシシラン、ト
リ-n-プロビルモノフェノキシシラン、トリ-i s o -
プロビルモノメトキシシラン、トリ-i s o -プロビ
ルモノ-n-プロポキシシラン、トリ-i s o -プロビ
ルモノ-i s o -プロポキシシラン、トリ-i s o -ブ
ロビルモノ-n-ブトキシシラン、トリ-i s o -ブロ
ビルモノ-s e c -ブトキシシラン、トリ-i s o -ブ
ロビルモノ-t e r t -ブトキシシラン、トリ-i s o -
プロビルモノフェノキシシラン、トリフェニルモノメ
トキシシラン、トリフェニルモノエトキシシラン、トリ
フェニルモノ-n-プロポキシシラン、トリフェニルモ
ノ-i s o -プロポキシシラン、トリフェニルモノ-n-

—ブトキシシラン、トリフェニルモノ-sec-ブトキシシラン、トリフェニルモノ-tert-ブトキシシランおよびトリフェニルモノフェノキシシランなどを挙げることができる。

【0026】以上のうち、シラン化合物(2)として好みいものは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-is o-ブロボキシシランおよびテラフェノキシシランである。シラン化合物(3)として好みいものは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロボキシシラン、メチルトリ-is o-ブロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、is o-ブロビルトリメトキシシラン、is o-ブロビルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、is o-ブチルトリメトキシシラン、is o-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランである。シラン化合物(4)として好みいものは、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランおよびジフェニルジエトキシシランである。シラン化合物(5)として好みいものは、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシランおよびトリフェニルモノエトキシシランである。

【0027】以上のシラン化合物(A)は、1種のみでなく、2種以上を併用してもよい。そして、一般式(A)における α の値が2のシラン化合物(A)であるモノアルコキシシランまたは α の値が3のシラン化合物(A)であるジアルコキシシランを用いる場合には、必要な硬化性を有する組成物を得るために、 α の値が0~1のシラン化合物(A)であるテラアルコキシシランおよびトリアルコキシシランのいずれか1種または2種以上を併用することが好みい。この場合におけるモノアルコキシシランまたはジアルコキシシランの割合は、シラン化合物(A)全体の1~50質量%の範囲とされる。また、この場合以外の2種以上のシラン化合物(A)を用いる場合には、その相対的割合は、特に限定されるものではない。

【0028】上記のシラン化合物(A)を加水分解および/または縮合させるためには、触媒が使用される。この触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基および無機塩基などを挙げることができる。

【0029】触媒として用いられる金属キレート化合物

としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブロボキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-is o-ブロボキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-is o-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-is o-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-is o-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、

【0030】トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-is o-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-is o-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-is o-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-is o-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-is o-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(is o-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(is o-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタ

ンキレート化合物：

【0031】トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-ブロボキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-is o-ブロボキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-ブロボキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-is o-ブロボキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-ブロボキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-is o-ブロボキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、

【0032】トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブロボキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-is o-ブロボキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブロボキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-is o-ブロボキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブロボキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-is o-ブロボキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、

ム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；その他を挙げることができる。

【0033】有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、辛酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸および酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げができる。

【0034】有機塩基としては、例えばビリジン、ピロール、ビペラジン、ピロリジン、ビペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げができる。

【0035】これらの触媒のうち、好ましいものは金属キレート化合物、有機酸および無機酸であり、より好ましいものとしては、チタンキレート化合物および有機酸を挙げができる。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を併用することができる。

【0036】触媒の使用量は、シラン化合物（A）の100質量部（完全加水分解縮合物として換算）に対して、通常、0.001~10質量部、好ましくは0.01~10質量部の範囲である。

【0037】シラン化合物（A）の加水分解および部分縮合を行うためには、シラン化合物の全体におけるアルコキシ基1モル当たり0.25~3モル、特に0.3~2.5モルの水を加えることが好ましく、この場合には、得られるレジスト下層膜用組成物によって形成される塗膜が均一性の高いものとなり、また、当該組成物が確実に保存安定性の高いものとなる。具体的には、シラ

ン化合物（A）を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加すればよい。触媒は、有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、添加される水に溶解あるいは分散させておいてもよい。この加水分解および部分縮合の反応温度は、通常0～100°C、好ましくは15～80°Cである。

【0038】本発明において、以上の膜形成成分に配合されてレジスト下層膜用組成物を構成する加熱揮散性物質は、沸点または分解温度が200～450°Cであってそのような温度に加熱されたときにガス化して揮散する化合物である。ここに、沸点または分解温度は、1気圧下における温度を示す。

【0039】加熱揮散性物質は、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、カーポネート結合、ウレア結合、スルフィド結合、スルフォニル結合、アミノ結合、カルボニル結合、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基などの結合または極性基を含む炭化水素系の有機化合物であることが好ましい。これらの結合または基を含まない炭化水素化合物は、膜形成成分との相溶性が低くて透明な塗膜が得られず、また膜中に大きな孔が形成される傾向があるために、レジストバターニング性能が低下するおそれがある。加熱揮散性物質の具体例としては、例えば、ポリアルキレンオキサイド化合物を有する化合物、ナフトキノンジアジド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリレート系重合体、親油性化合物と分散剤との組合せ、並びに超微粒子などを挙げることができる。

【0040】加熱揮散性物質が沸点または分解温度が200°C未満の化合物である場合は、当該物質は、膜形成成分が硬化する前にガス化してしまうために所要の孔が膜に形成されず、一方、沸点または分解温度が450°Cを超える物質である場合は、それがガス化する前に膜形成成分の硬化が大幅に進行してしまうために塗膜に孔が形成されることが困難であり、従って、いずれの場合も、所要のガス透過性を有するレジスト下層膜を得ることが困難である。

【0041】レジスト下層膜用組成物における加熱揮散性物質の配合割合は、膜形成成分の種類および当該加熱揮散性物質の種類などによっても異なるが、通常は膜形成成分の100質量部に対して0.1～80質量部、好ましくは1～50質量部の範囲である。加熱揮散性物質の配合割合が過大であると、得られるレジスト下層膜が強度が小さいものとなり、一方、過小の場合は、目的とする良好な多孔質シリカ膜を形成することが困難であ

る。

【0042】以下に、加熱揮散性物質として有用な物質について説明する。

(1) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物この化合物におけるポリアルキレンオキサイド構造としては、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などを挙げができる。具体的な化合物例としては、例えばポリオキシエチレン

10 アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げができる。

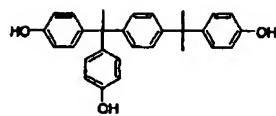
【0043】(2) ナフトキノンジアジド構造を有する化合物

ナフトキノンジアジド構造を有する化合物としては、フェノール構造を有する化合物のナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸エステルを挙げができる。フェノール構造を有する化合物としては、フェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、テトラメチルフェノール、ペンタメチルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキシン、ビスフェノールA、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルメタン、レゾルシンアレン化合物、カリックスアレン化合物、並びに下記の化合物（2-1）～（2-12）、その他を挙げることができる。

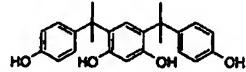
【0044】

【化3】

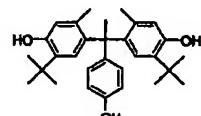
15
(2-1)



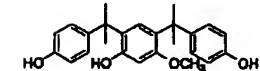
(2-3)



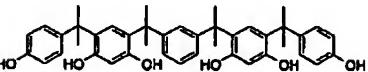
(2-5)



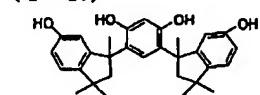
(2-7)



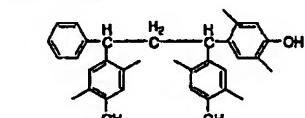
(2-8)



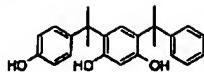
(2-10)



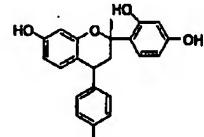
(2-12)



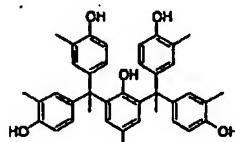
(2-2)



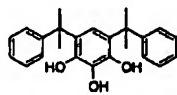
(2-4)



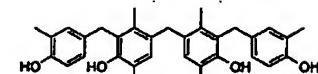
(2-6)



(2-8)



(2-11)



[0045] (3) 糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンブン糖、D-ソルビット、デキストラン、サンサンガム、カードラン、ブルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、キチン、キトサンなどを挙げることができる。シクロデキストリンは下記式(1)で表され、式中のnは、6(α -シクロデキストリン)、7(β -シクロデキストリン)または8(γ -シクロデキストリン)である。

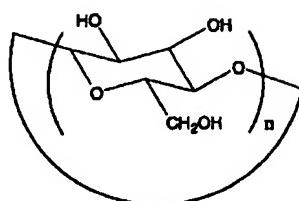
[0046]

[化4]

- 40 【0047】加熱揮散性物質として用いられる糖鎖構造を有する化合物は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部が変性されたものが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性を挙げることができる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入を挙げることができる。

【0048】以上の糖鎖構造を有する化合物のうち、シクロデキストリンは、塗膜に形成される孔が小径のものとなり、しかも孔径の制御が可能である点で、加熱揮散

式(1)



性物質として好ましい。化学変性される場合は、トリアルキルシリル変性あるいはウレタン化変性されることが好ましく、特にトリメチルシリル変性されることが好ましい。

【0049】糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するためには、糖鎖構造を有する化合物に、トリメチルクロロシランやトリメチルシリルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン化変性するためには、糖鎖構造を有する化合物に、フェニルイソシアートやヘキシリイソシアートなどのウレタン化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。

【0050】(4) ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などを挙げることができる。

【0051】(5) (メタ) アクリレート系重合体
(メタ) アクリレート系重合体としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸グリシル、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートなどの(メタ) アクリル酸エステルによるラジカル重合性モノマーの重合体または共重合体を挙げることができる。

【0052】(6) 親油性化合物と分散剤

親油性化合物と分散剤は、親油性化合物のみでは膜形成成分に対して十分に相溶性を有しないものが多いが、分散剤と組合せることによって十分な相溶性が得られるので、加熱揮散性物質として用いることができる。親油性化合物としては、例えはジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルビロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルビロメリテート、ビス(2-エチルヘキシル)ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどのポリカルボン酸エステル、その他を挙げができる。これらの親油性化合物と組合せられる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げができる。分散剤としての高級アルコールは、親油性化合物に対し、質量で0.1～10倍量の範囲で使用される。

【0053】(7) 超微粒子

超微粒子は、粒径が100nm以下の重合体粒子であっ

て、例えば通常の乳化重合において、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などの条件が規制されることにより粒径が制御されたものであって、その例としては、(メタ) アクリレート化合物を単量体として用いると共に、粒径制御のための架橋性单量体を使用して調製されたものがある。

【0054】上記の膜形成成分と、加熱揮散性物質とが、適宜の溶剤に溶解または分散されることにより、本発明のレジスト下層膜用組成物が調製される。ここに、溶剤としては、この種の用途に使用される有機溶媒であれば特に限定されるものではないが、特にプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどが好ましく用いられる。

【0055】本発明のレジスト下層膜用組成物には、酸発生剤を添加することができる。酸発生剤を含有する組成物によれば、レジスト下層膜中において熱または光の作用によって酸が発生する。これにより、レジストバターンの形成において、良好なマスクバターンの再現性かつ断面輪郭の矩形性が高いレジストバターンを形成することができるので、好ましい。

【0056】酸発生剤としては、潜在性熱酸発生剤または潜在性光酸発生剤を挙げることができる。潜在性熱酸発生剤は、通常50～450°C、好ましくは200～350°Cに加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。

【0057】潜在性熱酸発生剤として用いられるスルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロ

アルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレートなどのベンジルスルホニウム塩；

【0058】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩を挙げることができる。

【0059】また、ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム テトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩を挙げることができる。さらに、上記以外の熱酸発生剤として、2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジエンを例示できる。

【0060】以上のうち、4-アセトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシ-

エニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、サンエイド S I - L 85、同 S I - L 110、同 S I - L 145、同 S I - L 150、同 S I - L 160（三新化学工業（株）製）などを挙げることができる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0061】潜在性光酸発生剤は、通常、1~100mJ、好ましくは10~50mJのエネルギーの紫外光照射により酸を発生する化合物である。潜在性光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
【0062】ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルージエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブロボキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0063】4-is o-ブロボキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロビラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩系光酸発生剤類；フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；

【0064】1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのジアゾケトン化合物系光酸

発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどのスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネートなどのスルホン酸化合物系光酸発生剤類などを挙げることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0065】以上の酸発生剤は、潜在性熱酸発生剤および潜在性光酸発生剤のいずれの場合も、膜形成成分10質量部(完全加水分解縮合物として換算)に対して、通常1~30質量部である。

【0066】本発明のレジスト下層膜用組成物には、更に、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの補助成分を添加してもよい。コロイド状シリカは、例えば高純度の無水ケイ酸を有機溶媒中に分散した平均粒径が5~30μmのものであり、好みしくは、平均粒径が10~20μm、固体分濃度が10~40重量%程度のものである。このようなコロイド状シリカとしては、例えばメタノールシリカゾル、イソブロボノールシリカゾル(以上、日産化学工業(株)製)、オスカル(触媒化成工業(株)製)などを挙げることができる。コロイド状アルミナとしては、アルミニゾル520、同100、同200(以上、日産化学工業(株)製)、アルミニクリアーゾル、アルミニゾル10、同132(以上、川研ファインケミカル(株)製)などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤を挙げることができる。

【0067】本発明のレジスト下層膜用組成物は、加工対象基体に形成されるレジスト膜の下地層の形成に用いられる。具体的には、当該組成物の溶液が、レジスト下層膜を形成すべき表面に塗布されて塗膜が形成され、この塗膜が乾燥された後に加熱されることにより硬化される。そして、この硬化における加熱温度を適宜の温度に制御することによって当該加熱揮散性物質をガス化させて揮散させ、これにより、多数あるいは無数の孔が形成された多孔質シリカ膜となるレジスト下層膜が形成される。このレジスト下層膜は、通常、屈折率が1.2~1.6のものである。

【0068】本発明のレジスト下層膜が形成される表面は、当該レジスト下層膜の上にレジスト膜が形成されるものであれば、特に限定されるものではない。具体的な

23

一例では、当該レジスト下層膜は、加工対象基体の酸化膜上に形成された加工用下層膜の表面に形成され、この場合には、当該レジスト下層膜は下層膜加工用マスクとして用いられる膜を形成する。

【0069】以上のレジスト下層膜の形成プロセスにおいて、塗膜を加熱する温度は、組成物に含有されている加熱揮散性物質の沸点または分解温度より高い温度であることが必要であり、従って200～450°C以上の温度とされるが、実際に用いられる膜形成成分の種類、硬化触媒の種類および割合、加熱揮散性物質の種類および割合、他の添加物の種類および割合、その他の条件によって、適宜の温度が選定される。そして、この加熱温度および加熱時間を調整することにより、形成されるレジスト下層膜における多孔質の状態、具体的には形成される孔の平均径および分布の程度を制御されたものと/or 10 ことができる。

【0070】このようにして形成されるレジスト下層膜を構成する多孔質シリカ膜は、その密度が例えば0.7～1.8 g/cm³であることが好ましい。このような範囲の比較的低い密度を有することにより、当該レジスト下層膜自身が良好なガス透過性を有するものとなり、従って、エッチャリングガスが十分に透過することにより、当該レジスト下層膜の下層として形成されている加工用下層膜に対し、所要のガスエッチャリングを確実にかつ容易に達成することができる。

【0071】また、本発明のレジスト下層膜用組成物は、後述する実施例から明らかなように、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および/または縮合物となるものであるため、形成されるレジスト下層膜は多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0073】実施例1

(1) シラン化合物(A)のテトラメトキシシラン30.1 gおよびメチルトリメトキシシラン2.6 gを有機溶剤のプロピレングリコールモノプロピルエーテル15.4 gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌して溶液温度を60°Cに安定させた。この溶液に、触媒のマレイン酸0.12 gをイオン交換水15.7 gに溶解させた水溶液を1時間かけて添加し、その後60°Cで4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。そして、温度50°Cで反応液からメタノールを含む溶液51 gをエバボレーションで除去した後、プロピレングリコール

24

モノプロピルエーテル51 gを加えて膜形成成分液を得た。

(2) 上記(1)で得られた膜形成成分液50 gに、潜在性光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.09 gと、分解温度が330°Cの加熱揮散性物質である重量平均分子量が7000のポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート1.20 gとを添加して十分に攪拌し、更にこの溶液を孔径が0.2 μmのフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0074】実施例2

実施例1と同様にして得られた膜形成成分液50 gに、潜在性光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.09 gと、分解温度が330°Cの加熱揮散性物質である重量平均分子量が2000のポリエチレンオキサイド1.20 gとを添加して十分に攪拌し、更にこの溶液を孔径が0.2 μmのフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0075】実施例3

20 実施例1と同様にして得られた膜形成成分液50 gに、潜在性光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.09 gと、分解温度が330°Cの加熱揮散性物質である4-(ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニル)-4'-(1-メチル(4-ビス(ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニル)-1,1-ジフェニル)メチル)ソブロピリデンジフェニル1.20 gとを添加して十分に攪拌し、更にこの溶液を0.2 μm孔径のフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0076】比較例1

実施例1において、加熱揮散性物質として、ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレートの代わりに分解温度が340°Cのポリα-メチルスチレンを用いたこと以外は実施例1と同様にして、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0077】比較例2

実施例1において、加熱揮散性物質として、ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレートの代わりに分解温度が70°Cのポリα-メチルスチレンを用いたこと以外は実施例1と同様にして、レジスト下層膜用組成物を得た。

40 【0078】【レジスト下層膜用組成物の評価】以上の場合における実施例1～3および比較例1～2に係るレジスト下層膜用組成物の各々について、下記の項目の評価を行った。

(1) 膜密度および屈折率

(2) レジストの密着性

(3) レジストパターンの再現性

(4) 耐アルカリ性

(5) 酸素アッシング耐性

(6) 溶液の保存安定性

50 【0079】上記の項目(1)～(6)の評価方法は以

下のとおりである。

〔レジストパターンの形成〕試料のレジスト下層膜用組成物を用いて、次のようにしてレジスト下層膜を形成し、更にレジスト膜を形成してレジストパターンを形成した。すなわち、シリコンウェハの表面に、反射防止膜用材料「NFC B007」（ジェイエスアール（株）製）をスピンドルコーターによって塗布し、190°Cのホットプレート上で1分間乾燥させることにより、膜厚が300nmの反射防止膜したものを加工対象基体として用いた。この加工対象基体の反射防止膜の表面に、レジスト下層膜組成物をスピンドルコーターによって塗布し、200°Cのホットプレート上で1分間乾燥させた後、更に300°Cのホットプレートにて焼成することにより、膜厚が70nmのレジスト下層膜を形成した。更に、このレジスト下層膜の表面に、ポジ型フォトレジスト「M20G」（ジェイエスアール（株）製）を塗布し、130°Cで90秒間乾燥することにより、膜厚が700nmのレジスト塗膜を形成し、次いで、（株）ニコン製のKrfエキシマーレーザー照射装置を用い、Krfエキシマーレーザー（波長248nm）を0.2μmのライン・アンド・スペースパターンを有する石英製の光マスクを介してレジスト塗膜に25mJのエネルギーで照射した。そして、レジスト塗膜を130°Cで90秒間加熱処理した後、濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液よりなる現像液を用いて30秒間現像処理することにより、レジストパターンを形成した。

【0080】(1) 膜密度および屈折率

膜密度はX線散乱法によって測定した。屈折率の値は、光学式屈折計「UV-1280SE」（KLA-Tencor社製）を用いて50点の位置の屈折率を測定し、その平均値を求めた。

【0081】(2) レジストとの密着性

レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト下層膜からレジスト膜が剥離していない場合を「良好」、剥離している場合を「不良」と評価した。

【0082】(3) レジストパターンの再現性

レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レーザーが照射された個所にレジストの膜残りが生じておらず、光マスクの0.2μmのライン・アンド・スペースのパターンが忠実に再現されている場合を「良好」、パターンが再現されていない場合を「不良」として評価した。

【0083】(4) 耐アルカリ性評価

現像処理工程において、現像液に浸漬する前のレジスト下層膜の膜厚と、浸漬した後のレジスト下層膜の膜厚とを比較し、両者の差が2nm以下である場合を「良好」、2nmを超える場合を「不良」と評価した。

【0084】(5) 耐酸素アッキング性

レジスト下層膜を、パラル型酸素プラズマ灰化装置「P

R-501」（ヤマト科学社製）を用いて、300Wで15秒間酸素アッキング処理を行い、処理前のレジスト下層膜の膜厚と処理後のレジスト下層膜の膜厚との差が5nm以下である場合を「良好」、5nmを超える場合を「不良」と評価した。

【0085】(6) 溶液の保存安定性

実施例1～3および比較例1～2に係るレジスト下層膜用組成物の各々を試料として、溶液の保存安定性を次のようにして求めた。シリコンウェハの表面に、スピンドルコーターを用いて、回転数2000rpm、20秒間の条件でレジスト下層膜用組成物を塗布し、その後190°Cの温度で保持したホットプレートを用いて、当該レジスト下層膜用組成物を塗布したシリコンウェハを2分間加熱処理した。得られたレジスト下層膜について、光学式膜厚計（KLA-Tencor社製、UV-1280SE）を用いて50点の位置で膜厚を測定し、その平均膜厚を求めた。また、温度40°Cで1ヶ月間保存した後のレジスト下層膜用組成物を用いて、上記と同様にしてレジスト下層膜を形成して膜厚を測定し、その平均膜厚を求めた。そして、保存前のレジスト下層膜用組成物による塗膜の平均膜厚T₀と保存後のレジスト下層膜用組成物による塗膜の平均膜厚Tとの差（T-T₀）を求め、平均膜厚T₀に対するその差の大きさの割合〔(T-T₀)/T₀〕を膜厚変化率として算出し、その値が10%以下である場合を「良好」、10%を超える場合を「不良」と評価した。

【0086】評価結果は以下のとおりである。

実施例1

- (1) 膜密度：1.54、屈折率：1.34
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.4nm）
- (5) 酸素アッキング耐性：良好（膜厚変化幅2.5nm）
- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率4.5%）

【0087】実施例2

- (1) 膜密度：1.60、屈折率：1.37
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.5nm）
- (5) 酸素アッキング耐性：良好（膜厚変化幅2.6nm）
- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率4.3%）

【0088】実施例3

- (1) 膜密度：1.40、屈折率：1.32
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.7nm）
- (5) 酸素アッキング耐性：良好（膜厚変化幅2.9nm）

- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率3.4%）
 【0089】比較例1
 (1) 膜密度：1.85、屈折率：1.43
 (2) レジストの密着性：不良
 (3) レジストパターンの再現性：不良
 (4) 耐アルカリ性：不良（膜厚変化幅7nm）
 (5) 酸素アッシング耐性：良好（膜厚変化幅3.2nm）
 (6) 溶液保存安定性：不良（膜厚増加率16.3%）
 【0090】比較例2
 (1) 膜密度：2.0、屈折率：1.49
 (2) レジストの密着性：不良
 (3) レジストパターンの再現性：不良
 (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.9nm）
 (5) 酸素アッシング耐性：不良（パターン破壊）
 (6) 溶液保存安定性：不良（膜厚増加率16.3%）
 【0091】
 【発明の効果】本発明のレジスト下層膜用組成物は、シラン化合物の加水分解および部分縮合されたものよりな*

*る膜形成成分と共に加熱揮散性物質を含有するため、膜形成成分が加熱により硬化されるときに加熱揮散性物質がガス化して揮散する結果、多数あるいは無数の孔が形成された比較的低い密度を有する多孔質シリカ膜が形成され、良好なガス透過性を有するレジスト下層膜が形成される。従って、このレジスト下層膜は、エッティングガスが十分に透過することにより、下層の加工用下層膜に対して、所要のガスエッティングを確実にかつ容易に達成することができる。

- 10 【0092】また、本発明のレジスト下層膜用組成物は、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および／または縮合物よりもなるものであるため、多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 正人
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内
 (72)発明者 小林 泰隆
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

(72)発明者 林 明弘
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内
 (72)発明者 杉田 光
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内
 (72)発明者 橋口 裕一
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA14 AB16 DA40 FA41